

wenig lösliche Alkalisilicate anzuwenden, wenn es sich nicht um eine rasche Erhärtung handelt.

Bei Wasserbauten im Meere muss man für die äusseren Theile, welche in unmittelbare Berührung mit dem Meerwasser kommen, einen Ueberschuss an Alkalisilicat anwenden, um die inneren Theile besser zu schützen. Diese Alkalisilicate können, wenn ihre Anwendung eine grössere Verbreitung finden wird, im Grossen dargestellt, für sehr mässige Preise erhalten werden.

XXXV.

Notizen.

1) *Vorläufige Notiz über einen Bestandtheil des Krappspiritus.*

Von Dr. Gunning in Utrecht.

Wenn die nach der Gährung des zuckerhaltigen Krappwaschwassers erhaltene Flüssigkeit destillirt wird, bemerkt man an den zuerst übergehenden Portionen einen starken, eigenthümlich stechenden, den des Alkohols fast gänzlich verdeckenden Geruch. Wegen dieses Geruches wurde dieser Theil des Destillats von den Fabrikanten anfänglich für einen andern Stoff als Alkohol gehalten, und es entstand daraus eine Controverse mit den Verwaltungsbehörden über die Besteuerbarkeit des Fabrikats. Ich wurde zur Entscheidung dieser Frage durch das Finanzministerium aufgefordert, und habe bei meiner Untersuchung constatirt, dass es weiter Nichts als gewöhnlicher Alkohol ist, nur begleitet von einer stark riechenden Substanz, deren Quantität im vorliegenden Falle aber nicht ein Procent des Ganzen erreichte.

Wenn man die fragliche Flüssigkeit zu wiederholtenmalen destillirt und jedesmal nur die zuerst übergehende Portion auffängt, concentrirt sich der Geruch beträchtlich, während der Kochpunkt sinkt, selbst weit unter den des

wasserfreien Alkohols. Wie concentrirt aber das Destillat sein mag, es wird durch Vermischung mit Wasser oder Salzlösungen Nichts daraus abgeschieden. Löst man aber bis zur Sättigung Chlorcalcium darin auf, und destillirt man wieder das bei 70° Flüchtige davon ab, so wird jetzt das Destillat durch Vermischung mit einer starken Chlorcalciumlösung meistens trübe, und es sondert sich an der Oberfläche eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit ab, welche obenerwähnten Geruch im stärksten Maasse besitzt. Durch wiederholte Waschungen mit Chlorcalciumlösung wird sie von dem Rest des Alkohols, durch Destillation über gebrannten Kalk von Wasser befreit. In diesem Zustande scheint sie ein bisher nicht bekannter Körper aldehydartiger Natur zu sein. Der Geruch erinnert nämlich an den des Aethylaldehyds und zugleich an den der sogenannten Lampensäure, und, obwohl sie Silbersalze nicht reducirt, ist ihr bald zu erwähnendes Verhalten zu kaustischem Natron so charakteristisch, dass diese Meinung dadurch vorläufig gerechtfertigt scheint.

Ich habe nur eine sehr kleine Quantität dieses Körpers sammeln können, wiewohl mehrere Liter des Alkohols darauf verwendet wurden, und ich bin desshalb nicht in der Lage gewesen, ihn einem genaueren Studium zu unterwerfen. Bis auf die Gelegenheit zur nähern und umfassenderen Untersuchung kann ich über denselben nur folgende Data mittheilen. Sein Kochpunkt liegt zwischen 66 und 73°, sein spec. Gew. ist ungefähr 0,876 (Temp. 6,5° C.) Diese Zahlen sind noch etwas unsicher und nur annähernd, weil sie aus Bestimmungen mit zu kleinen Quantitäten abgeleitet wurden. Er ist sehr brennbar und brennt mit stark leuchtender Flamme, löst sich ziemlich leicht in Wasser, und mischt sich mit Alkohol, Aether, Benzol u. dergl. Sein Geschmack ist brennend, unangenehm.

Englische Schwefelsäure verkohlt ihn bei gewöhnlicher Temperatur, Salpetersäure oxydirt ihn heftig, unter den Producten der Zersetzung konnte keine Oxalsäure nachgewiesen werden. Ob er sich mit Ammoniak und mit doppelt-schwefligsauren Alkalien verbindet, hat noch nicht bestimmt werden können. Mit kaustischen Alkalien zusam-

mengebracht, färbt er sich alsbald und bei gewöhnlicher Temperatur gelb bis braun, welche Farbe nach längerem Stehen oder sogleich beim Erwärmen dunkler wird, während sich ein harziger, in der kochenden Flüssigkeit zusammenballender, in Alkohol sich lösender Stoff ausscheidet. Während der Reaction verschwindet der unsprüngliche Geruch, und statt dessen entwickelt sich ein heftig stechender, empyreumatischer Geruch. Wird die dunkle Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so wird noch eine ansehnliche Menge des harzigen Körpers gefällt. Die bei Erhitzung entweichenden ebenfalls stechend riechenden Dämpfe haben keine saure Reaction.

2) Ueber die künstliche Erzeugung des Boracits.

Von Heintz.

(Aus den Ber. der Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. Juli 1860)

Nachdem vielfache Versuche den Boracit auf nassem Wege darzustellen misslungen waren, veranlasste der Verf. Hrn. stud. phil. Richter zu mehreren Versuchen, ihn auf trockenem Wege zu erzeugen. Die Methode, welche diesen wirklich zum Ziele führte, war folgende: Eine Mischung von wasserfreiem Chlormagnesium mit vielem Chlornatrium wird in einem Platintiegel mit Zusatz von Borsäure und Magnesia, beide in wasserfreiem Zustande, in einem Windofen heftig geglüht. Man trägt Sorge, dass die geschmolzene Masse möglichst langsam erkaltet, zieht sie dann zuerst mit Wasser aus und bringt endlich das darin nicht lösliche Pulver in kalte concentrirte Salzsäure, womit man es mehrere Tage stehen lässt. Sollten in demselben noch Spuren prismatischer Krystalle erkennbar sein, so giesst man nochmals frische concentrirte Salzsäure darauf, und lässt es von Neuem einige Tage stehen. Dann bringt man das Pulver auf ein Filtrum und wäscht es mit Wasser vollkommen aus.

Die zur Gewinnung des Boracits geeignetsten Verhältnisse der bei dem Versuch zu verwendenden Substan-

zen sind folgende: die Mischung von Chlornatrium und Chlormagnesium, die als Lösungsmittel dient, muss in starkem Ueberschuss angewendet werden. Wenn man etwa auf drei Atome Magnesia vier Atome Borsäure jenem Gemisch von Chlormetallen zumischt, so entstehen zwar verhältnissmässig nur wenig Boracitkrystalle, und sehr viel eines prismatisch-krystallinischen Körpers, aber jene Krystalle sind so gross, dass man sie mit Leichtigkeit unter dem Mikroskop als reguläre Krystalle erkennen kann. Hat man dagegen nur halb so viel Magnesia im Verhältniss zur Borsäure angewendet, so ist fast nur Boracit und nur wenig des prismatischen Körpers entstanden, die Krystalle des Boracits sind aber sehr klein, und unter dem Mikroskop nur schwer erkennbar.

Der in der oben angegebenen Weise dargestellte Boracit ist ein sandiges Pulver, das nicht nur die Krystallform des natürlichen, sondern auch seine Eigenschaften und Zusammensetzung besitzt. Selbst die Pyroelektricität desselben gelang mir nachzuweisen und zwar in der Weise, in welcher Brewster*) die Entstehung von Elektricität beim Erwärmen von Turmalinpulver dargethan hat.

Bei der Untersuchung des prismatisch-krystallisirenden Körpers, der sich neben dem Boracit bildet, fand sich, dass er aus Borsäure und Magnesia bestand. Es war jedoch nicht möglich, ihn vollkommen rein von Boracit zu erhalten. Eine unvollkommene Trennung wurde durch Abschlämmen erreicht, wobei der schwerere Boracit zumeist zurückblieb. Das abgeschlammte Pulver trennte Hr. Richter noch in ein leichteres und ein schwereres und analysirte sie. Der Chlorgehalt war das Mittel, die noch darin enthaltene Menge Boracit zu berechnen. Es fand sich, dass das leichtere Pulver nach Abrechnung des Boracits der Formel $4\text{BO}_3 + 7\text{MgO}$, das schwerere der Formel $4\text{BO}_3 + 5\text{MgO}$ gemäss zusammengesetzt war. Der Verf. vermuthet jedoch, dass beide noch Gemische der Verbindungen $\text{BO}_3 + 2\text{MgO}$ und $\text{BO}_3 + 1\text{MgO}$ waren, von denen erstere

*) Pogg. Ann. II, 303.

in dem feineren, letztere in dem gröberen Pulver vorwaltete.

Hält man den Umstand, dass es nicht gelungen ist, den Boracit auf nassem, leicht aber, ihn auf trockenem Wege darzustellen, mit der Beobachtung von Potyka*) zusammen, dass der Boracit an der Luft sehr langsam in Stasfurtit übergeht, indem er Wasser aufnimmt, so dürfte wohl in Betreff der Bildung des natürlichen Boracits die Frage aufgeworfen werden können, ob nicht der Gyps, in welchen man ihn eingelagert findet, natürlich auf nassem Wege aber erst nach Bildung des Boracits auf feurigem Wege entstanden sein könnte.

3) *Zur Bestimmung des Thonerdegehalts in Alaun, schwefelsaurer Thonerde etc.*

Gelegentlich einiger Alaununtersuchungen für technische Zwecke bedienten sich Dr. E. Erlenmeyer und Dr. G. Lewinstein (Zeitsch. f. Chem. u. Pharm.) neben der Gewichtsanalyse auch der in Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethoden S. 358 angegebenen Bestimmungsweise. Statt des Ammoniaks, welches Mohr als Acidimeter anwendet, versuchten sie auch das Kali. Es ergab sich, dass die verbrauchte Menge des Acidimeters der nach der Gewichtsanalyse erforderten um so näher komme, je verdünnter die Alaunlösung dem Kali oder Ammoniak dargeboten wird. Wahrscheinlich weil in verdünnterer Lösung die basisch-schwefelsaure Thonerde immer basischer wird, also mehr Schwefelsäure zur Sättigung kommt. Titriert man blau und kocht, so wird die Flüssigkeit wieder roth, aber man erreicht auch bei langem Kochen keine vollständige Zersetzung der basisch-schwefelsauren Thonerde.

Sie hielten es für möglich, die Bildung von basisch-schwefelsaurer Thonerde ganz zu vermeiden, wenn sie in eine pipettirte Menge normaler Kalilauge die Alaunlösung

*) Pogg. Ann. CVII. 433.

aus einer Bürette zulaufen lassen; aber wider Erwarten fielen hier die Resultate, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, noch schlechter aus.

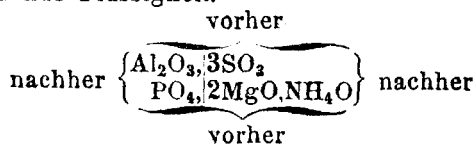
Es lag nun nahe, die schwefelsaure Thonerde in Chloraluminium überzuführen, weil das basische Chloraluminium durch Ammoniak wie durch Kali vollständig und leicht zersetzt wird. Diese Ueberführung lässt sich bekanntlich sehr einfach bewerkstelligen, wenn man den Alaun mit Chlorbaryum zersetzt. Da Chlorbaryum nicht auf Pflanzenfarben reagirt, so braucht man einen Ueberschuss nicht ängstlich zu vermeiden. Ferner ist es nicht nöthig, vor der Titration den Niederschlag vom Baryumsulfat zu entfernen, im Gegentheil bildet er einen sehr vortheilhaften Hintergrund für die Erkennung des Farbenwechsels. Die Bestimmungsmethode ist hiernach von selbst verständlich.

Es wurde eine Reihe von Analysen nach dieser Methode ausgeführt; die Resultate waren befriedigend.

Die Prüfung anderer Thonerdesalze, z. B. des schwefelsauren Salzes, welches ebenfalls in der Technik Anwendung findet, hat meist ihre Schwierigkeiten, weil dieselben fast immer überschüssige Säure enthalten.

Mohr macht a. a. O. darauf aufmerksam, dass man sich von der Neutralität eines Thonerdesalzes nicht wie von der anderer ebenfalls sauer reagirender Metallsalze überzeugen könne. Wir glauben ein Mittel gefunden zu haben, welches eine qualitative Prüfung möglich macht und vielleicht auch für die Titration der freien, neben der gebundenen Säure benutzt werden kann.

Bringt man zu einer Lösung von neutralem Alaun einen Ueberschuss frischgefällten, (oder doch noch feuchten) reinen phosphorsauren Bittererdeammoniaks oder eines anderen neutralen Phosphats einer alkalischen Erde und kocht einige Zeit, so erhält man eine vollständig neutral reagirende Flüssigkeit.



Setzt man vorher nur einen Tropfen Normalschwefelsäure zu, so reagirt die Flüssigkeit nach dem Kochen deutlich sauer.

Für die Titration wäre es nöthig der sauer reagirenden Flüssigkeit Chlorcalcium zuzusetzen und dann mit N.Kali zu titriren, ebenso wie es C. Clemm für die Bestimmung der freien Säure des Superphosphats vorschreibt.

Analytische Belege.

Der Kalialaun enthält 10,83 p.C. Thonerde.

				% Thonerde.
2,6503 Grm. reiner Alaun	brauchten	15,22 C.C. N.Kali	=	9,86
1,6655 " " "	"	10,3 " "	=	10,62
2,2141 " " "	"	13,36 " "	=	10,35
1,5849 " " "	"	9,92 " "	=	10,76

Mittel der 4 Versuche: = 10,39

Eine Alaunlösung, die in 1 C.C. 0,02248 Grm. Alaun enthält, gab im Mittel aus 3 Versuchen: 9,02 p.C.

Alaunlösung (1 C.C. = 0,02248 Gr.) mit Chlorbaryum zersetzt, gab im Mittel aus 4 Versuchen: 10,78 p.C.

Eine Alaunlösung von unbekannter Stärke gab im Durchschnitt: 0,1782 Gr.

Eine Gewichtsanalyse gab in 50 C.C. 0,1789 Gr. Thonerde.

Eine Alaunlösung mit 5 C.C. N.Schwefelsäure versetzt, und auf die oben angegebene Weise behandelt, brauchte 5,05 C.C. N.Kali zum Blau titriren, eine zweite Probe mit 10 C.C. N. SO_3 forderte 10,2 C.C. N.Kali.

Anwendung der Methode.

Will man durch die Titration den Gehalt an Thonerde in Procenten finden, so muss man, da 1 C.C. N.Kali 0,01717 Al_2O_3 entspricht, 1,717 Gr. des zu prüfenden Alauns abwägen, es entspricht alsdann jeder C.C. Kali einem p.C. Thonerde, will man dagegen, wie es Mohr a. a. O. vorschlägt, auf reinen Alaun beziehen, so muss man 15,854 Grm. abwägen, damit jeder C.C. N.Kali 1 p.C. Alaun entspricht, oder 7,927 Grm., in welchem Falle je 1 C.C. verbrauchtes N.Kali 2 p.C. Alaun anzeigt.

Im ersteren Falle setzt man eine Lösung von 2 Grm. krystallisirten Chlorbaryum zu, im letzteren Falle eine Lösung von 20 resp. 10 Grm. Die Verf. fanden auf diese Weise bei zwei untersuchten Alaunsorten den Gehalt an reinem Alaun 98,8 resp. 99,2 p.C.